

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-131754

(43)Date of publication of application : 15.05.2001

(51)Int.Cl.

C23C 16/48

(21)Application number : 2000-286639

(71)Applicant : SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.2000

(72)Inventor : KIM DAE SIK

(30)Priority

Priority number : 1999 9940648

Priority date : 21.09.1999

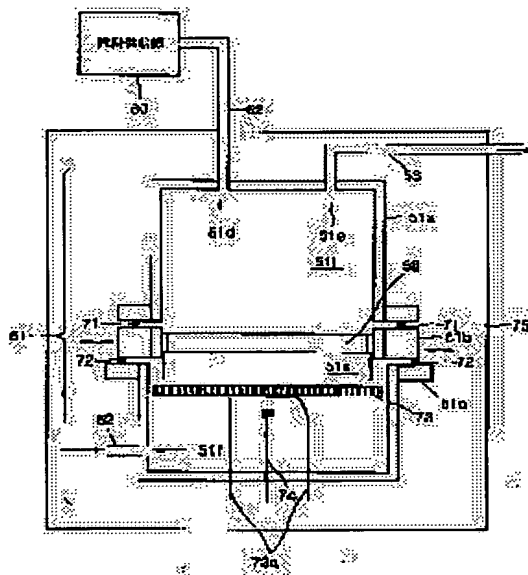
Priority country : KR

## (54) BUBBLER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a bubbler which vaporizes a sample for vapor deposition of thin films.

SOLUTION: This bubbler includes a vaporization chamber, a sample supply section which supplies the sample to be vaporized into the vaporization chamber through a sample injection port disposed in the vaporization chamber, a plate which is disposed in the vaporization chamber in order to settle the sample admitted into the vaporization chamber, a discharge port which is disposed on one side of the vaporization chamber to deliver the vaporized sample to the outside of the vaporization chamber, a carrier gas inflow port which is disposed on one side of the vaporization chamber in such a manner that the sample carrier gas is admitted therein and a heat source which is disposed to face the plate within the vaporization chamber so as to uniformly heat the entire surface of the plate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-131754  
(P2001-131754A)

(43) 公開日 平成13年5月15日 (2001.5.15)

(51) Int.Cl.  
C 2 3 C 16/448

識別記号

F I  
C 2 3 C 16/448

テーマコード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-286639(P2000-286639)  
(22) 出願日 平成12年9月21日(2000.9.21)  
(31) 優先権主張番号 99-40648  
(32) 優先日 平成11年9月21日(1999.9.21)  
(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

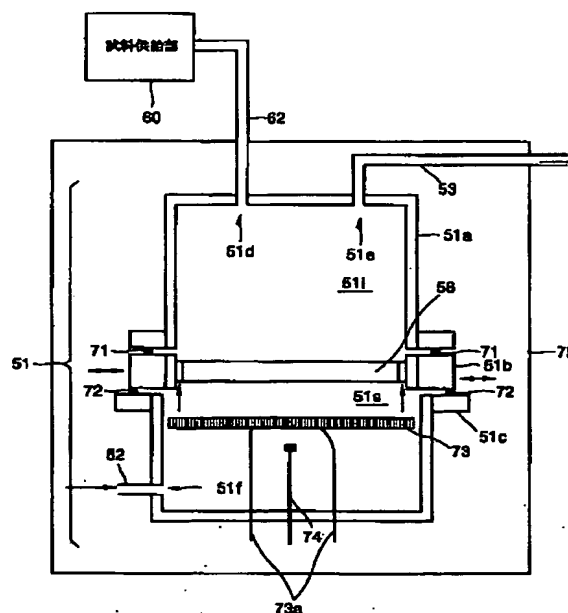
(71) 出願人 390019839  
三星電子株式会社  
大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416  
(72) 発明者 金 大 植  
大韓民国 京畿道 城南市 盆唐区 亭子  
洞 125番地 ライフアパート 205棟  
1401号  
(74) 代理人 100064414  
弁理士 磯野 道造

(54) 【発明の名称】 バブラー

(57) 【要約】

【課題】 薄膜蒸着用試料を気化させるバブラーを提供する。

【解決手段】 気化室と、前記気化室内に設けられた試料注入口を通して前記気化室内に気化対象試料を供給する試料供給部と、前記気化室内に流入される前記試料を安着させるために前記気化室内に設けられたプレートと、気化された試料を前記気化室の外部に送出するために前記気化室の一側に備えられた排出口と、試料運搬用ガスが流入するように前記気化室の一側に備えられた運搬ガス流入口と、前記プレートの全面を均一に加熱するように前記気化室内に前記プレートに対向して設けた熱源とを具備する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 気化室と、

前記気化室に設けられた試料注入口を通して、前記気化室の内部に気化対象試料を供給する試料供給部と、  
前記気化室の内部に流入される前記試料を安着させるために、前記気化室の内部に設けられたプレートと、  
気化された試料を前記気化室の外部に送出するために、前記気化室の一側に備えられた排出口と、  
試料運搬用ガスが流入されるように、前記気化室の一側に備えられた運搬ガス流入口と、  
前記プレートの全面を均一に加熱するように、前記気化室の内部に前記プレートに対向して設けた熱源とを具備して構成されることを特徴とするバブラー。

【請求項2】 前記プレートは、前記気化対象試料がその内部に吸着されるような気孔を有する多孔質体から成る多孔質プレートで構成されていることを特徴とする請求項1に記載のバブラー。

【請求項3】 前記熱源は、該熱源に対向して設けられた前記多孔質プレートに対して所定の間隔で離隔され、前記多孔質プレートの面積よりも大きな面積を有するよう

20

に構成されていることを特徴とする請求項2に記載のバブラー。

【請求項4】 前記熱源は、前記多孔質プレートの表面に備えられて構成されていることを特徴とする請求項2に記載のバブラー。

【請求項5】 前記熱源は、前記多孔質プレート内に埋込まれて形成されて構成されていることを特徴とする請求項2に記載のバブラー。

【請求項6】 前記気化室は、前記多孔質プレートが安着して支持されるブラケットを具備し、前記ブラケットは、該気化室に対して出入り可能に設けられて構成されていることを特徴とする請求項2に記載のバブラー。

【請求項7】 前記ブラケットと前記気化室の胴体との間には、前記両者の間を密閉させるための密閉用ガスケットが備えられて構成されていることを特徴とする請求項6に記載のバブラー。

【請求項8】 前記気化室の内部には、該気化室の内部の温度を測定するための感熱センサーが装着されて構成されていることを特徴とする請求項1に記載のバブラー。

40

【請求項9】 前記排出口上には、気化されていない粉末状の試料を濾過するためのフィルターが設けられて構成されていることを特徴とする請求項1に記載のバブラー。

【請求項10】 前記フィルターは、多孔質材より成ることを特徴とする請求項9に記載のバブラー。

【請求項11】 前記気化室の内部には、注入された試料を前記プレートの全面にわたって均一に拡散させるた

50

めの試料拡散手段がさらに備えられて構成されていることを特徴とする請求項1に記載のバブラー。

【請求項12】 前記試料拡散手段は、前記試料注入口と対向するように前記試料注入室の内部に前記プレートと所定の間隔で離隔して設けられた試料積載用プレートと、前記気化室の外部から前記気化室の内部に備えられた前記試料積載用プレートに対して空気を吹き込めるように設けられた空気噴射器とを具備して構成されていることを特徴とする請求項11に記載のバブラー。

【請求項13】 前記試料拡散手段は、前記試料注入口と連通するように結合され、前記試料注入口を通して流入された試料を、複数の微細孔を通して前記プレート上に分散させる噴射ノズルで構成されていることを特徴とする請求項11に記載のバブラー。

【請求項14】 前記試料供給部と前記気化室を連結する試料供給管の外側には、前記試料供給管の内部の温度を下げるための冷却装置がさらに備えられて構成されていることを特徴とする請求項1に記載のバブラー。

【請求項15】 前記試料供給管上には、試料の供給量を制御する弁が設けられて構成されていることを特徴とする請求項14に記載のバブラー。

【請求項16】 前記試料供給部には、試料貯蔵容器が備えられ、該試料貯蔵容器の内部に貯蔵された試料を、前記気化室の内部へ円滑に注入させるために、前記貯蔵容器から前記気化室につながる試料供給管の内部に所定の気体を吹き込む噴射手段がさらに備えられて構成されていることを特徴とする請求項1に記載のバブラー。

【請求項17】 前記噴射手段は、噴射用ガスとして、不活性ガスを使用するように構成されていることを特徴とする請求項16に記載のバブラー。

【請求項18】 前記試料供給部には、前記試料貯蔵容器の内部に貯蔵された試料を、前記気化室の内部へ円滑に注入させるために、前記試料貯蔵容器から前記試料注入室につながる試料供給管内に設けられたポンプをさらに具備して構成されていることを特徴とする請求項1に記載のバブラー。

【請求項19】 前記気化室を収容して前記気化室全体に熱を加えられる加熱用オープンがさらに備えられて構成されていることを特徴とする請求項1に記載のバブラー。

【請求項20】 前記試料供給部には、試料を貯蔵するための試料貯蔵容器が備えられており、該試料貯蔵容器は、前記気化室から発生される熱の影響を減衰させるように所定の距離だけ離隔させた位置で、前記気化室と試料供給管路とを通して結合されて構成されていることを特徴とする請求項1に記載のバブラー。

【請求項21】 前記試料供給部には、試料を貯蔵するための試料貯蔵容器が備えられており、前記試料貯蔵容器には、該試料貯蔵容器から発生した振

動を積載用プレートに伝達するための振動子を付設して構成されていることを特徴とする請求項1に記載のバブラー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は薄膜蒸着の原料となる試料（precursor）を気化（vaporize）させるバブラー（bubbler）に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、有機金属化学蒸着法（MOCVD）は、バブラーで蒸着用試料を気体状に蒸発させた後、この蒸発させた試料を、運搬ガスを用いて別の反応室に供給する原料供給方式を使用する。前記反応室に供給される前記蒸発させた試料の量は、バブラーの温度、圧力及び運搬気体の流量などの変数によって決定される。したがって、MOCVDを用いて所望の薄膜を製造するためには、バブラーから流出される試料の量を決定する前記変数を精密に調節する必要がある。

【0003】図1は液体状の試料を気化させる従来のバブラーの断面を模式的に示す図である。図1に示される液体試料用バブラーは、容器11内の液体試料14にその端部が浸漬されるように設けられた運搬ガス注入管12と、液体試料14の水面から離隔されて設けられた排出管13を有している。運搬ガス注入管12を通して供給された運搬ガス15は液体試料14を気泡（bubble）状態に通過しながら試料14を、排出管13を通して運搬する。このような液体試料の気化方法は、運搬ガス15が気泡状態となって液体試料14を通過することで、運搬ガス15と試料14との接触面積が広がり、試料の運搬効率が高くなるという長所を有する。

【0004】しかしながら、前記バブラーでは、比較的低い蒸気圧を有する試料14が使われる場合に、気化させる効率が相対的に劣るため、前記バブラーが適用される対象試料の範囲が自ずと制限されてしまうという問題点がある。このような問題点を改善するために提案された従来の他の一例のバブラーの断面模式図を図2に示す。

【0005】図2に示すバブラーは、蒸気圧が比較的低く気化性の劣る試料の気化性をより高めるために、試料が供給される気化室21内のほぼ中間の位置に設けられた多孔質体で構成された多孔質プレート28と、気化室21の外部に設けられて気化室21内部の温度を所定温度にまで高めるためのヒーター27を具備する。

【0006】図2に示すバブラーは、液体試料を供給するための試料供給部から試料供給管22を通して供給された液体試料が、運搬ガス注入管23を通して供給された運搬ガスと共に、ヒーター27によって加熱された多孔質プレート28を通して気化されて排出管26に排出されるように構成されているため、気化の効率をさらに向上させることが可能である。

【0007】ところが、かかるバブラーは、ヒーター27からの距離に依存して気化室21内の温度分布が変わるため、それに対応して多孔質プレート28上の位置によって試料の気化率も変化し、その結果、安定的かつ効率的に液体試料を気化させるのが難しいという問題点がある。

【0008】一方、図1に示すようなバブラーを用いて固体試料を気化させるには種々の問題が存在する。すなわち、図3に示すように、運搬ガス注入管12を通して供給された運搬ガス35が、容器11内に貯蔵された固体試料34を通過しながら固体試料34を運搬する過程を通して、固体試料34の内部にトンネル状のガスから構成されるガストンネル36が形成される。該ガストンネル36は、経時的にその幅と深さが拡大せらるる。

【0009】したがって、供給された運搬ガス35が輸送する固体試料34の量は、拡大されるガストンネル36の大きさに依存して変化するため、排出管13を経て反応室に供給される試料の濃度を、精度よく制御して調節することが難しく、ガストンネル36が固体試料34の層を一端から多端にかけて完全に貫通すると、バブラーを入れ替える必要がある。その際、比較的多量の固体試料34の残留物が浪費されるという問題点がある。

【0010】さらに、他の例の固体試料用バブラーの断面模式図を図4に示す。図4は、気化室41のほぼ中央部に充填された固体試料44の上部に設けられた圧縮板47と、固体試料44の下部に設けられた多孔質体から構成される多孔質プレート48を具備している。気化されない固体試料44の流出を防止するために多孔質体から構成される多孔質フィルター49が設けられた排出管43は、圧縮板47から離隔して気化室41上部に設けられている。

【0011】運搬ガス注入管42は、多孔質プレート48と気化室41の底面との間に設けられている。このようなバブラーは、運搬ガスが運搬ガス注入管42から多孔質プレート48を経て固体試料44に注入されることにより、比較的広い面積にわたって試料44と運搬ガスとがより均一に接触されるようになる。

【0012】しかしながら、前記バブラーでは気化性が比較的に劣る試料、たとえば、 $\text{Sr}(\text{thd})_2$ または $\text{Ba}(\text{thd})_2$ のような試料を効率よく気化させることが難しいために好適に使用できる試料の範囲には自ずと制限がある。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記した問題点を解決するために創作されたものであって、適用可能な気化対象試料の制約を緩和させるために、試料の気化効率を高め、かつ気化の量を適切に制御して調節することが可能なバブラーを提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】前記した目的を達成する

ために、本発明の請求項1に係るバブラーは、気化室と、前記気化室に設けられた試料注入口を通して、前記気化室の内部に気化対象試料を供給する試料供給部と、前記気化室の内部に流入される前記試料を安着させるために、前記気化室の内部に設けられたプレートと、気化された試料を前記気化室の外部に送出するために、前記気化室の一側に備えられた排出口と、試料運搬用ガスが流入されるように、前記気化室の一側に備えられた運搬ガス流入口と、前記プレートの全面を均一に加熱するように、前記気化室の内部に前記プレートに対向して設けた熱源とを具備して構成されることを特徴とする。

【0015】本発明の請求項2に係るバブラーは、請求項1において、前記気化対象試料が、その内部に吸着されるような気孔を有する多孔質体から成る多孔質プレートで構成されていることを特徴とする。

【0016】本発明の請求項3に係るバブラーは、請求項2において、前記熱源が、該熱源に対向して設けられた前記多孔質プレートに対して所定の間隔で離隔され、前記多孔質プレートの面積よりも大きな面積を有するように構成されていることを特徴とする。

【0017】本発明の請求項4に係るバブラーは、請求項2において、前記熱源が、前記多孔質プレートの表面に備えられて構成されていることを特徴とする。

【0018】本発明の請求項3に係るバブラーは、請求項2において、前記熱源が、前記多孔質プレート内に埋込まれて形成されたことを特徴とする。

【0019】本発明の請求項6に係るバブラーは、請求項2において、前記気化室が、前記多孔質プレートが安着して支持されるブラケットを具備し、前記ブラケットは前記気化室に対して出入り可能に設けられて構成されていることを特徴とする。

【0020】本発明の請求項7に係るバブラーは、請求項6において、前記ブラケットと前記気化室の胴体との間に、前記両者の間を密閉させるための密閉用ガスケットが備えられて構成されていることを特徴とする。

【0021】本発明の請求項8に係るバブラーは、請求項1において、前記気化室の内部に、該気化室の内部の温度を測定するための感熱センサーが装着されて構成されていることを特徴とする。

【0022】本発明の請求項9に係るバブラーは、請求項1において、前記排出口上に、気化されていない粉末状の試料を濾過するためのフィルターが設けられて構成されていることを特徴とする。

【0023】本発明の請求項10に係るバブラーは、請求項9において、前記フィルターが、多孔質材より成ることを特徴とする。

【0024】本発明の請求項11に係るバブラーは、請求項1において、前記気化室の内部に、注入された試料を前記プレートの全面にわたって均一に拡散させるための試料拡散手段がさらに備えられて構成されていること

を特徴とする。

【0025】本発明の請求項12に係るバブラーは、請求項11において、前記試料拡散手段が、前記試料注入口と対向するように前記試料注入室の内部に前記プレートと所定の間隔で離隔して設けられた試料積載用プレートと、前記気化室の外部から前記気化室の内部に備えられた前記試料積載用プレートに対して空気を吹き込めるように設けられた空気噴射器とを具備して構成されていることを特徴とする。

10 【0026】本発明の請求項13に係るバブラーは、請求項11において、前記試料拡散手段が、前記試料注入口と連通するように結合され、前記試料注入口を通して流入された試料を、複数の微細孔を通して前記プレート上に分散させる噴射ノズルで構成されていることを特徴とする。

20 【0027】本発明の請求項14に係るバブラーは、請求項1において、前記試料供給部と前記気化室を連結する試料供給管の外側に、前記試料供給管の内部の温度を下げるための冷却装置がさらに備えられて構成されていることを特徴とする。

【0028】本発明の請求項15に係るバブラーは、請求項14において、前記試料供給管上には試料の供給量を制御する弁が設けられて構成されていることを特徴とする。

【0029】本発明の請求項16に係るバブラーは、請求項1において、前記試料供給部に、試料貯蔵容器の内部に貯蔵された試料を、前記気化室の内部へ円滑に注入させるために、前記貯蔵容器から前記気化室につながる試料供給管の内部に所定の気体を吹き込む噴射手段がさらに備えられて構成されていることを特徴とする。

30 【0030】本発明の請求項17に係るバブラーは、請求項16において、前記噴射手段が、噴射用ガスとして、不活性ガスを使用するように構成されていることを特徴とする。

【0031】本発明の請求項18に係る発明は、請求項1において、前記試料供給部に、前記試料貯蔵容器の内部に貯蔵された試料を、前記気化室の内部へ円滑に注入させるために、前記試料貯蔵容器から前記試料注入室につながる試料供給管内に設けられたポンプをさらに具備して構成されていることを特徴とする。

【0032】本発明の請求項19に係る発明は、請求項1において、前記気化室を収容して前記気化室全体に熱を加えられる加熱用オーブンがさらに備えられて構成されていることを特徴とする。

【0033】本発明の請求項20に係るバブラーは、請求項1において、前記試料供給部に、試料を貯蔵する貯蔵容器が備えられており、該試料貯蔵容器が、前記気化室から発生される熱の影響を減衰させるように所定の距離だけ離隔させた位置で、前記気化室と試料供給管路とを通して結合されて構成されていることを特徴とする。

【0034】本発明の請求項21に係るバブラーは、請求項1において、前記試料供給部に、試料を貯蔵する貯蔵容器が備えられており、該試料貯蔵容器には、該試料貯蔵容器から発生した振動を積載用プレートに伝達するための振動子を付設して構成されていることを特徴とする。

【0035】

【発明の実施の形態】以下、添付された図面に基いて、本発明に係る望ましい実施の形態のバブラーについて詳細に説明する。図5は、本発明に係る第1の実施の形態のバブラーの断面を模式的に示す図面である。図5を参照すると、このバブラーは気化室51、試料供給部60、プレート58、熱源73、感熱センサー74及びオープン75を具備して構成されている。

【0036】加熱用オープン75の内部には、気化室51が装着されている。この気化室51は、プレート58を安着して支持するブラケット51bと、ブラケット51bの一侧と結合されて試料注入室51iを形成する上部胴体51aと、ブラケット51bの他側と結合されて運搬ガス流入室51sを形成する下部胴体51cとを有する。

【0037】そして、ブラケット51bは、プレート58の交換を容易にするために、上部胴体51a及び下部胴体51cに対して出入可能に設けて構成されることが望ましい。また、ブラケット51bと、上部胴体51a、あるいは、下部胴体51cとの間には、各々ガスケット71、72を設けて構成することができ、気化室51の内部を比較的容易に密閉することが可能である。一方、上部胴体51aとブラケット51bとを一体化して形成させ、ブラケット51bに対して下部胴体51cを分離可能に結合してもよい(図7参照)。

【0038】図5に示すように、上部胴体51aの上部には、試料注入口51dと排出口51eとが各々備えられている。また、部材番号62は試料供給部60と試料注入口51dとを連結する試料供給管であり、部材番号53はオープン75の外部に設けられた薄膜形成用反応室(図示せず)と排出口51eとを連結する排出管である。

【0039】下部胴体51cには、気化された試料の排出を促進させるための運搬ガス流入用の運搬ガス流入口51fと、プレート58を加熱するための熱源73と、気化室51の内部の温度を測定するための感熱センサー74とが各々設けられている。さらに、部材番号52は運搬ガス流入管であり、部材番号73aは電力引込線である。

【0040】プレート58は、熱源73から熱が供給され、この熱によって、気化室51の内部に導入されてその表面に到達した試料を加熱するための板である。このプレート58は、各種の素材が適用可能である。具体的に述べると、ガスの通過が比較的難しい素材より成るプレート58が適用される場合には、運搬ガスが運搬ガス流入室51sから試料注入室51iに通過するように、プ

レート58と下部胴体51cとの間に運搬ガス通路を形成してもよい。一方、図6に示すように運搬ガス流入口51fを上部胴体51aに設けてもよい。

【0041】熱源73は、プレート58に対向してほぼ平行に配設され、さらにプレート58をより均一に加熱するために、対向するプレート58の面積よりも大きな面積を有するように形成させることが望ましい。この熱源73は、電力引込線73aを通して供給された電力でプレート58を加熱してもよい。熱源73は、プレート58に対して所定の間隔で離隔して設けてもよく、図6に示すように、プレート58に密着して位置させてもよい。プレート58と熱源73との隔離距離は、適用される試料の気化効率を最適化するような条件で設定されると都合がよい。たとえば、Ni-Cr、SiC、Ptのような素材より成る熱線、または、ハロゲンランプなどが熱源として適用されうる。

【0042】このようなバブラーによれば、熱源73が対向して設けられるプレート58の面をより均一に加熱することができ、プレート58の位置別の温度偏差(温度分布の位置依存性の度合い)を縮小させることができる。したがって、プレート58に供給される試料のプレート58上で位置による気化率の偏差(気化率の位置依存性の度合い)を縮小させることが可能である。また、気化室51の内部に熱源73が設けられているために、プレート58の面積と熱源73の面積とを同時に広げることが比較的容易であり、このことによって試料の気化率を落とすことなく、試料の気化量を増やすことができる。

【0043】一方、プレート58上における試料の気化率を一層高めるように構成された、本発明に係るさらなる他の実施の形態を図7に示す。前記した図5、または、図6の図面と同様の機能を有する構成要素には、前記した図面と同一の部材番号を付して詳細な説明を略す。

【0044】図7を参照すると、バブラーには多数の気孔を有する多孔質プレート58aが採用されている。多孔質プレート58aは試料の吸着、及び運搬ガスの通過を比較的容易にする微細な気孔を有している。この多孔質プレート58aは各種の素材を適用することが可能である。一例として、ステンレスの粉末を熱処理して製作することができる。また、この多孔質プレート58aは、供給された試料が前記気孔に吸着される過程で、前記試料を微細に分割させる機能を有する。

【0045】このようにして前記試料を微細に分割させると、多孔質プレート58aの前記気孔に吸着された試料は、微細に分割されたことによって表面積が増大し、その結果として気化率も増加するという効果が得られることは特筆すべきことである。また、多孔質プレート58aは、運搬ガスを通過させることによって、気化された試料が排出される効率率も増加させることができる。

【0046】一方、熱源73は、図7に示されるよう

に、気化室51の内部に多孔質プレート58aに対向して配設され、所定の間隔で離隔されるように設けてもよい。また、図8に示されるように、多孔質プレート58aの表面に直接、結合させてもよい。

【0047】一例として、当該分野で従来公知の技術であるプリンティング方式を用いて、白金より成る熱線を、多孔質プレート58aの表面に形成させ、熱源73と多孔質プレート58とが一体となるように製作することが可能である。このような熱源73と多孔質プレート58とが一体型に形成されて構成される結合方式は、熱源73から多孔質プレート58への熱伝達効率をより向上させることが可能である。

【0048】さらに、図9に示されるように熱源73を、多孔質プレート58aの内部に埋込んでもよい。このように構成すれば、気化室51の外部にヒーターを設けて構成される従来の構造に比べて、熱源73による温度分布がより均一となるので試料の気化率を一層向上させることが可能である。

【0049】前記したように構成されるバブラーは、固体試料、または、液体試料を全て気化させるのに好適に利用することができる。そして、望ましくは、試料供給部60から気化室51の内部に供給される試料がプレート58、58a上に均一に拡散されて供給されるように試料拡散手段をさらに具備して構成される。

【0050】前記試料拡散手段を、固体試料、または、液体試料の各々の試料に対して適するように構成した例が、図10、及び、図12にそれぞれ示される。前記した図5から図9の部材番号と同一の部材番号は互いに同一な機能を有する要素であり、詳細な説明を省略する。

【0051】図10に示されるバブラーは、比較的低温で保管されるのが好ましい固体試料（以下、「低温保管用試料」という。）の気化に適した構成の一例を示す。

【0052】このような低温保管用試料として、たとえば、 $Sr(thd)_2$ と $Ba(thd)_2$ のような試料が用いられる場合には、気化される効率が非常に低いため、これらの試料が有する溶融温度以下の比較的低い温度で気化する方式として、たとえば当該分野で従来公知のMOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) 工程で行われている気化の方式を用いた場合には、これらの試料を気化させて、十分な蒸気圧を提供することが難しい。

【0053】また、このような低温保管用試料には、これらの試料が有する溶融温度で保管した場合に、30分間程度の比較的短時間、放置しただけでもこれらの試料が化学的な変質を開始するという、これらの試料に固有の特性がみられる。そこで、図10に示されるようなバブラーは、このような低温保管用試料を気化するのに適するように冷却装置65、試料供給部及び試料拡散手段を具備して構成されている。

【0054】試料供給部は、気化室51から所定の距離だけ離隔されて固体試料が貯蔵されている貯蔵容器61と、この試料貯蔵容器61の内部に貯蔵されている試料を、試料注入室51i内に比較的円滑に注入するため、貯蔵容器61から試料注入室51iにつながる試料供給管62の内部に所定の気体を吹き込む噴射手段とを有する。

【0055】前記噴射手段は、不活性ガスを吹き込む噴射器64と、噴射器64から噴射された不活性ガスを貯蔵容器61と試料供給管62上とに吹き込むようにするために、噴射器64と貯蔵容器61、及び、噴射器64と試料供給管62とを各々連結するガス送出管63を有する。

【0056】図10に示すようなバブラーは、固体試料を気化させる気化室51と固体試料が貯蔵される貯蔵容器61との間が、貯蔵容器61の内部に貯蔵されている固体試料は気化室51からの熱的影響を受けないようにするために、所定の距離だけ離隔されることが好ましい。このように構成すれば、貯蔵容器61の内部に貯蔵されている固体試料は気化室51からの熱的影響を受けにくくなって、前記固体試料の熱による化学的変質を抑制することが可能となる。

【0057】排出管53上には、気化されなかった粉末状の固体試料が、薄膜蒸着用の反応室(図示せず)に排出されることを抑制するために、この粉末状の試料を濾過するためのフィルター59が設けられている。このフィルター59は、前記固体試料の粉末の大きさよりも小さな気孔を有する多孔質素材より成ることが望ましい。

【0058】冷却装置65は、貯蔵容器61から試料注入室51iの内部に向けて固体試料60が注入される直前まで固体試料60の温度上昇を強制的に抑制させるために備えられるものである。この冷却装置65は、冷却水を使用して固体試料60を冷却する水冷式、または、送風によって固体試料60を冷却する空冷式のうちから適宜に選択することができる。

【0059】そして、本発明に係るバブラーは、このようにして選択された冷却方式に適合するように、バブラーの各部分を構成することができる。このような冷却装置65の採用による試料注入室51iへの投入直前まで試料供給管62内を通る試料の温度が上昇されることを抑制することが可能である。

【0060】試料供給管62上に設けられたボール弁66は、試料供給量を調節するために用いられるものである。前記した試料拡散手段の一例として、図10に示すバブラーでは、試料注入室51i内に注入された試料60を、多孔質プレート58aの全面にわたって均一に拡散させるためのものであって、試料注入室51iの注入口と対向するように、試料注入室51i内に配設された試料積載用プレート81と、試料注入室51iの外部から試料注入室51iの内部の試料積載用プレート81に

向けて空気を吹き込むことができるように配設された空気噴射器84とを具備して構成されている。

【0061】試料注入室51iの内部に空気を供給する空気供給管85に設けられた弁83は、空気投入量を適宜に調節するものであり、空気投入量を調節し易い部材であれば適用することができる。

【0062】以下に、図10に示すバブラーによって、固体試料の気化を行う工程に含まれる過程について詳細に説明する。本発明に係るバブラーにあっては、低温保管用試料、たとえば、Sr(thd)<sub>2</sub>とBa(thd)<sub>2</sub>のように熱によって比較的変質しやすく、比較的低温で保管すべき固体試料に対しても好適である。すなわち、本発明に係るバブラーは、気化室51から分離された試料貯蔵容器61の内部に比較的多量の固体試料60を貯蔵することができ、しかも固体試料60の変質の恐れが極めて少ないため、この固体試料60から気化させた気体を用いて大量生産を行う製造ラインに要求される種々の操業条件を十分に満足させることが可能である。

【0063】このような貯蔵容器61に貯蔵された固体試料60は、試料供給管62を通して試料注入室51i内に注入される。その際、噴射器64から、運搬ガスとして微量の不活性ガスを、ガス送出管63を通して噴射すれば、試料貯蔵容器61から試料が比較的円滑に試料供給管62を通して試料注入室51i内に注入される。

【0064】また、固体試料60の供給をより円滑にするための手段として、振動子(図示せず)を固体試料60の貯蔵容器61に付設してもよく、冷却装置65を駆動させることによって、試料供給管62の内部を流れる固体試料60が、気化室51内に到達する前に溶融したり、あるいは、試料供給管62の内部に付着したりすることを防止することが可能である。

【0065】一方、気化室51が有する、単位時間当りに固体試料60を蒸発させる量から見積もられる、固体試料60に対するキャパシティを超える量の固体試料60を、試料注入室51iの内部に供給すれば、気化室51の内部で蒸発されなかった一部の固体試料は経時的に変質し、さらにこの変質した固体試料60が次第に試料注入室51iの内部に蓄積されるようになるため、適正量の固体試料60を試料注入室51iの内部に供給することが重要である。

【0066】したがって、試料注入室51iの内部への試料供給量は固体試料の単位時間当りの蒸発量に合せて適切に供給することが必要である。すなわち、固体試料60が変質されることなく、所期の特性を有する状態に保持される時間の範囲内に、蒸発して気化し、適度な割合で消費されるように固体試料60の供給量を調節することが好ましい。

【0067】固体試料60の供給量について、Sr(thd)<sub>2</sub>とBa(thd)<sub>2</sub>のような固体試料60を一例

として記述すると、前記固体試料60はその溶融点温度の近傍で、約30分間は変質されない状態に保持できるので、まず30分以内に気化して消費される分量だけ前記固体試料60を供給した後、新たな固体試料60を順次に供給することが望ましい。

【0068】試料注入室51iの内部に注入された固体試料60は、積載用プレート81と空気噴射器84とによって、多孔質プレート58上に均一に拡散される。その際、空気噴射器84は、積載用プレート81上に積載された固体試料60に対して、比較的高圧の気体がパルス状に供給されるような気体パルス形態で空気を試料注入室51iの内部に向けて加えるように、パルス駆動させることが望ましい。

【0069】その際、前記気体パルス形態の空気が試料注入室51iの内部に注入されると、試料注入室51i内の圧力が瞬間的に増大するが、前記気体パルス形態で注入された空気の量に比べて気化室51の容積が充分に大きいため、固体試料60の気化工程に対して特段の影響が及ばされない。もし、前記した振動子を試料貯蔵容器61に付設し、その振動を積載用プレート81まで伝達させるように構成すると、固体試料60をさらに効率よく供給させることが可能である。

【0070】試料注入室51iの内部に注入された固体試料60は、多孔質プレート58aの全面に均一に積層される。固体試料60の気化工程中、多孔質プレート58aは、その上に積層された固体試料60を溶融することができるように、熱源73によって適切な温度に加熱される。

【0071】多孔質プレート58aの温度が過剰に加熱されると、固体試料60の変質が加速化されるために、多孔質プレート58aの温度を、固体試料60の溶融点より0乃至20℃程度に高い温度で発熱するように設定することが望ましい。なお、熱源73の温度調節は、感熱センサー74から提供される温度情報を用いることができる。

【0072】このように試料注入室51iの内部に注入された固体試料60は、熱源73で加熱された多孔質プレート58aによって、固体状から液体状に変化する。このようにして液体状に変わった試料60の一部は、図11に示されるように、多孔質プレートの内部に分散され、吸収された固体試料60は、その表面積が著しく増大される。

【0073】図11は、図10に示すバブラーによって、多孔質プレート58a上に運搬ガス(CARRIER GAS)と共に注入された固体試料60bが気化される過程を説明するための模式的断面図である。

【0074】すなわち、図11は、多孔質プレート58aの断面を模式的に示した図面であり、ブラケット51bによって両側を安着に支持され、かつ粒界(grain boundary)を有する多孔質プレート58aの一



方の表面から、固体試料60bが、運搬ガス(CARRIER GAS)と共に前記粒界に沿ってその内部に吸収されながら、固体状から液体状に変化しながら、この多孔質プレート58aの他方の表面に向けて均一に広まっていく過程を示している。このようにして、多孔質プレート58aの内部に、運搬ガス(CARRIER GAS)と共に分散されながら吸収された固体試料60bは、その表面積を著しく増大させながら固体状から液体状に変化して気化が促進される。そして、最終的に気体60aを形成して、前記多孔質プレート58aの他方の面に到達する。

【0075】また、図10に示すように、運搬ガスは、運搬ガス流入管52を通して運搬ガス流入室51sの内部に拡散され、さらに多孔質プレート58aの全面にわたって流入される。そして、この運搬ガスは、多孔質プレート58a上に吸収された試料の蒸発を促進させる。

【0076】つぎに、本発明に係るバブラーが適用される試料60が液体である場合のバブラーの実施の形態を、図12を参照して説明する。図12を参照すると、このバブラーは、液体試料に適した構造の試料供給部、及び、試料拡散手段が採用された構造を有している。そして、前記試料供給部は液体試料の流速を調節できるポンプ67が貯蔵容器61と試料供給管62との間に設けられている。

【0077】また、前記した試料拡散手段は、試料供給管62と連通されるように結合されて流入された試料を複数の微細孔を通して多孔質プレート58上に分散させる噴射ノズル88が適用されている。

【0078】したがって、試料供給管62を通して流入された液体試料は、噴射ノズル88を通過しながらその油圧が増加し、その噴射領域が拡大されることによってより広い面積にわたって多孔質プレート58上に浸透される。

【0079】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明に係るバブラーによれば、試料を加熱するためのプレートの温度を全面積にわたって均一に加熱することができるので、気化される試料の位置による気化率の偏差を可及的に減らすことができる。また、気化される効率が比較的低い試料

に対しても、その試料の化学的変質を抑制した状態で、所望の量だけの試料を蒸発させることが可能である。その結果、気化室の内部で、試料が蒸発されずに残留した残留試料の量を、著しく減少させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の液体試料用バブラーの一例の構成を模式的に示す断面図である。

【図2】従来の液体試料用バブラーの他の一例の構成を模式的に示す断面図である。

10 【図3】従来の固体試料用バブラーの他のもう一つの例の構成を模式的に示す断面図である。

【図4】従来の固体試料用バブラーのさらにその他の一例の構成を模式的に示す断面図である。

【図5】本発明に係る第1の実施の形態のバブラーの構成を模式的に示す断面図である。

【図6】本発明に係る第2の実施の形態のバブラーの構成を模式的に示す断面図である。

【図7】本発明に係る第3の実施の形態のバブラーの構成を模式的に示す断面図である。

20 【図8】本発明に係るバブラーに用いられる多孔質プレートの表面に熱源が結合された構造を模式的に示す断面図である。

【図9】本発明に係るバブラーに用いられる多孔質プレート内に熱源が形成された構造を模式的に示す断面図である。

【図10】本発明に係る第4の実施の形態のバブラーの構成を模式的に示す断面図である。

30 【図11】図10に示すバブラーによって、多孔質プレート上に注入された試料が気化される過程を説明するための模式的断面図である。

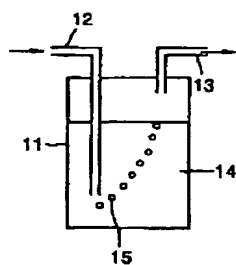
【図12】本発明に係る第5の実施の形態のバブラーの構成を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 51 気化室
- 60 試料供給部
- 58 プレート
- 73 熱源
- 74 感熱センサー
- 75 オープン

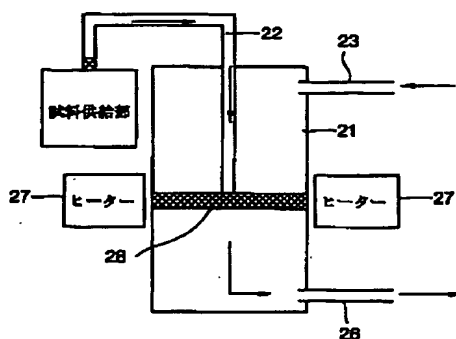
【図1】

(従来の技術)



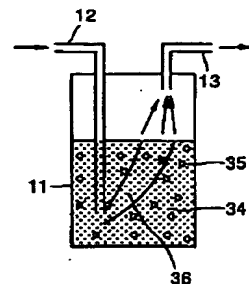
【図2】

(従来の技術)



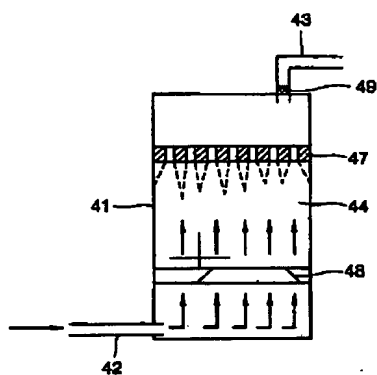
【図3】

(従来の技術)

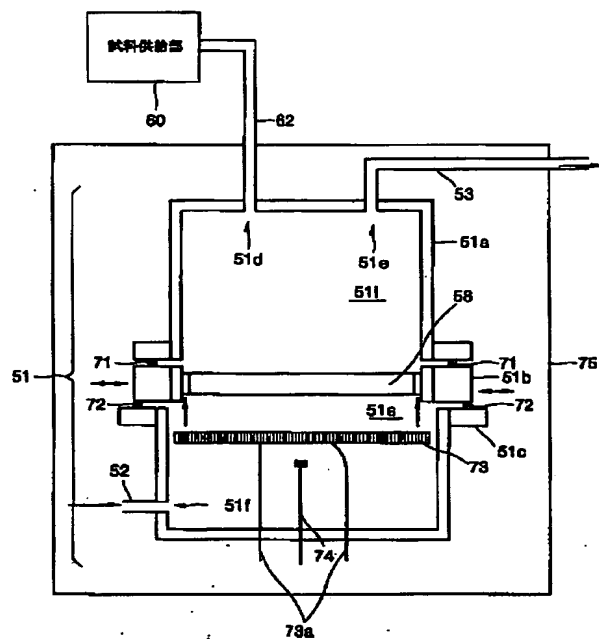


【図4】

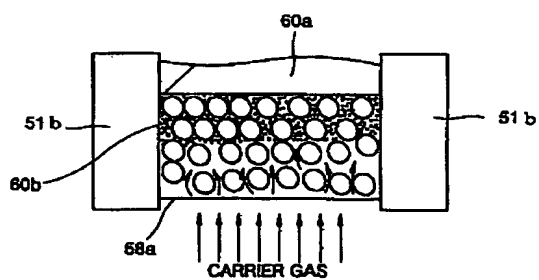
(従来の技術)



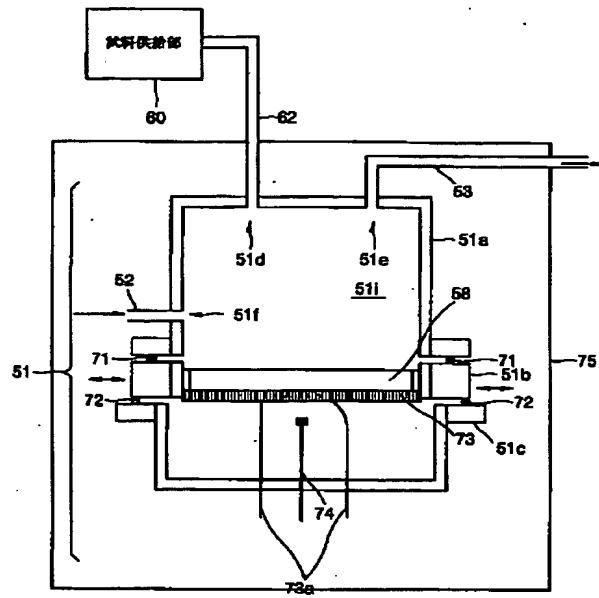
【図5】



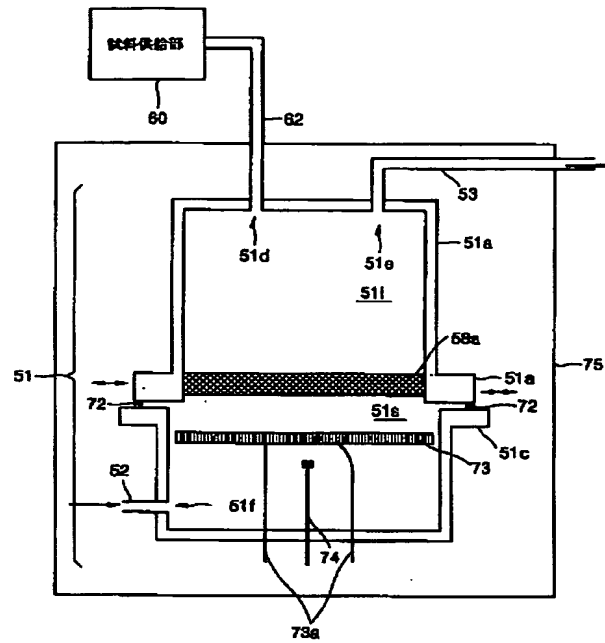
【図11】



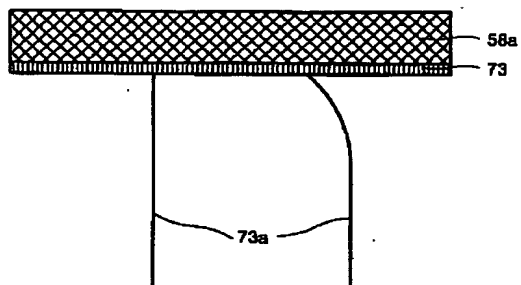
【図6】



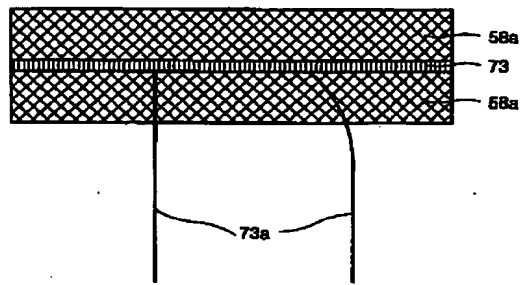
【図7】



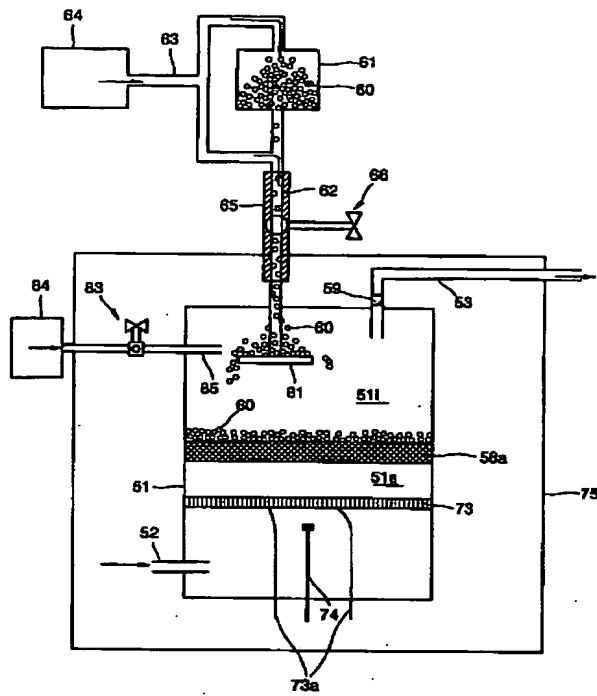
【図8】



【図9】



【図10】



【図12】

